

# ポリエステル繊維のキャリアー染色について第1報

## ポリエステル膜へのオルソフェニールフェノールの吸着

清水 融\*・栗原 孝文\*\*

### The Carrier Dyeing on Polyester Fibres (I)

### The Adsorption of Ortho-phenylphenal by Polyester Film

Toru Shimizu, Takabumi Kurihara

The study of the adsorption of the carrier by fibre is of fundamental importance in the consideration of carrier dyeing.

We have established the method of quantitative analysis for the estimation of ortho-phenylphenol (O.P.P.) adsorbed on the polyester film (Mylar).

The O.P.P. is extracted from the Mylar with 0.01 mol/l phosphate buffer solution (pH11), and resulting solution is developed by diazotised sulphanilic acid. The coloured solution is estimated colorimetrically in the usual way.

We have measured the adsorption of O.P.P. from bath of different conditions and have shown that the adsorption decreases with increasing concentration of dispersing agent and with increasing temperature.

## 1. 序 言

オルソフェニールフェノール (O.P.P.) はポリエステル繊維染色用のキャリアーとして広く使用されている。染色におけるキャリアーの作用機構については種々の説が提出されたが、未だ満足すべき機構は示されていない。Schuler<sup>1),2)</sup> はイソオクタン溶液中でポリエステル繊維へのアセトフェノン等の吸着を測定し、その吸着量が増加すると染色速度が促進されることを認めた。これが水溶液系にも適応できるかは問題であるが、キャリアーのポリエステル繊維への吸着はキャリアー染色を研究する上に極めて重要な問題と考えられる。

筆者はポリエステル膜への O.P.P. の吸着量を測定し、その挙動を観察することがキャリアー染色に対する基礎的知見を得るに必要であると考え、以下の実験を行なった。

## 2. 試 料

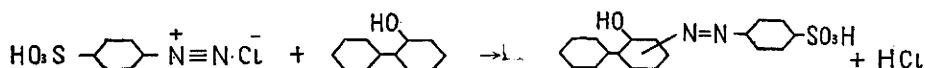
ポリエステル膜はマイラー #50 (Du Pont, 厚さ 0.013 mm) を、O.P.P. として化学用試薬を再結晶し、精製せる m.p. 76-77°C のもの、およびキャリアー #100 (日華化学, O.P.P. 純度 55.2%) を用いた。分散剤はサンレックス (日華化学, 高級アルコールスルホン化物) を、スルフェニール酸は化学用試薬を文献<sup>3)</sup> にしたがって精製した純度<sup>4)</sup> 99.1% のものを用いた。その他の薬品は化学用試薬をそのまま用いた。

## 3. O. P. P. の 定 量

ポリエステル繊維に吸着した O.P.P. の量はその重量の増加によって測定できるが、精度が悪く、かつ処理浴中から同時に吸着される分散剤がその重量中に加わっている。したがって、より精度の高い分析法が必要である。

\* 福井大学助教授    \*\* 福井大学工学部事務員

O.P.P. はスルファニル 酸ジアゾ化物と反応して橙色色素が得られるので、これを比色定量することにより O.P.P. の定量が可能であると考えられる。



まず上記の色素を合成、精製してその分光的性質を検討した。

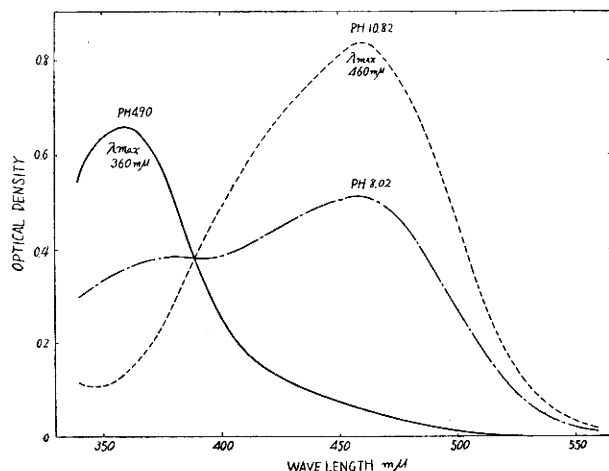


Fig. 1 Absorption Curves of (Sulphanilic acid → O.P.P.) in Water at various pH

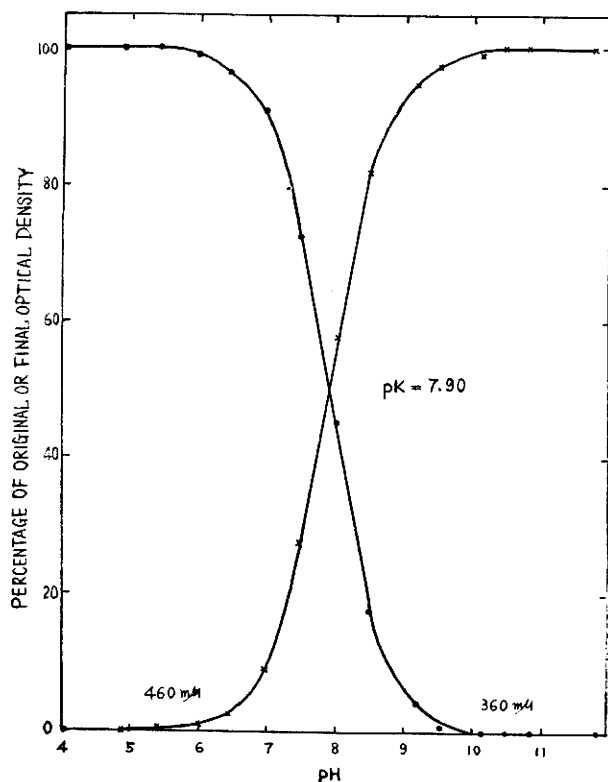


Fig. 2 PK of (Sulphanilic acid → O.P.P.)

一定量の色素をとり、M/100 リン酸緩衝液により pH 4.90, 8.02 および 10.82 の 3 種の溶液を作り、日立分光光度計 EPB-u 型によって吸収曲線を測定した結果は第 1 図に示す。色素は pH によって吸収極大波長が変化し、これは色素中の OH 基の解離の影響と考えられる。この色素の pK を求めるために、一定濃度の各種 pH の溶液の 360 および 460 mμ における光学密度を求め、pH 4 および 10 における値をそれぞれ 0 および 100 として図示すると第 2 図となる。そして色素の OH 基の pK として 7.90 の値が得られた。したがって色素物質の濃度を求めるために OH 基が完全解離し、pH に安定である領域である pH 11 を選び日立光電光度計 F PW 型、測定フィルター f 47 により検定線を作成した。この分子吸光係数は  $2.62 \times 10^4$  で、濃度が大になると多少値が小さくなる傾向にある。

次に O.P.P. とジアゾ化合物間関係について検討した。

i) カップリング反応時の pH が発色におよぼす影響

O.P.P. 液は O.P.P. 0.850 g + カセイソーダ 5.3 g/250 c.c. の原液をアルカリ または Mol/100 リン酸緩衝液で希釈し使用し、スルファニル 酸ジアゾ化液はスルファニル 酸・ $2\text{H}_2\text{O}$  1.05 g + 炭酸ソーダ・ $10\text{H}_2\text{O}$  1.0 g + 濃塩酸 10 g + 亜硝酸ソーダ 0.5 g/250 c.c., すなわち  $2 \times 10^{-2}$  Mol/l を用いた。

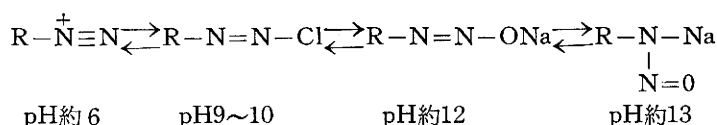
任意 pH に調整した O.P.P.  $2 \times 10^{-4}$  Mol/l 液 100 c.c. を  $0 \sim 5^\circ\text{C}$

に冷却し、シアゾ液 1 c.c. を加え、1 hr 攪拌した後、室温 (12~15 °C) で放置した。一定時間放置後、液の pH および光学密度を測定した結果は第 1 表に示す。pH が高いときに光学密度は低く、

第 1 表 反応時間および pH の影響

	pH 調整剤	反応 2hr 後の pH	反応時間と光学密度				24hr 反応 後 NaOH 添加
			2 hr	4 hr	6 hr	24 hr	
1	ナシ	8.10	0.353	0.222	0.147	0.076	0.510
2	Mol/100 リン酸緩衝液	10.10	0.500	0.499	0.497	0.496	0.512
3	"	10.50	0.504	0.502	0.500	0.499	0.505
4	"	10.90	0.505	0.503	0.502	0.501	—
5	カセイソーダ	11.40	0.496	0.495	0.493	0.492	—
6	"	11.80	0.359	0.414	0.423	0.435	—
7	"	12.20	0.099	0.159	0.182	0.271	—
8	"	12.50	0.013	0.022	0.023	0.039	—

かつ時間経過と共に増加がみられる。これはシアゾニウム化合物が次の平衡関係にあり<sup>5)</sup>、pH が高いときには反応速度が減少するためと考えられる。



さらに pH の低い 8.1 の場合は色素生成時に生ずる塩酸および空気中の CO<sub>2</sub> ガスの影響が緩衝剤が加えられていなかったため液の pH を低下させ、時間と共に pH 変化によって光学密度が小さくなったものと考えられる。したがって反応時の pH は 10.5~11 が最適で、以下反応浴は M/100 リン酸緩衝液 (第 3 リン酸ソーダ : 第 2 リン酸ソーダ, 3:2) を使用することにした。

#### ii) カップリング時におけるシアゾ液添加量の影響

O.P.P. 原液 1 c.c. を Mol/100 リン酸緩衝液 50 c.c. に希釈し、0~5 °C に冷却後、シアゾ液 0.2~3 c.c. を添加し、1 hr 攪拌した後室温で 2 hr 放置し、全量を Mol/100 リン酸緩衝液で 100. cc. として光学密度を測定した。その結果は第 2 表の如く、O.P.P. に対するシアゾ化物の混合割合が 1:1~1.5 の場合には ± 1 % で一致した値となるが、シアゾ化物の量が増加するにしたがい光学密度は減少した。したがって、O.P.P. の定量にはシアゾ化液を O.P.P. 1 Mol に対し 1~1.5 Mol を加える必要がある。あるいは O.P.P. 濃度が未知なときには各種シアゾ化液添加量の異なる試料を作り、最も大きな光学密度のものを選択し、O.P.P. の濃度を求めなければならない。

#### iii) マイラーをアルカリ抽出した液の影響

マイラーに吸着した O.P.P. を抽出するのにアルカリを用いるが、この際抽出液中にマイラー加水分解物が溶出し、これがシアゾ化物と反応し着色物を作る恐れがある。この点を確認するため、マイラーをカセイソーダ 3.2 g/l 液および pH 11 の M/100 リン酸緩衝液で 3 hr 煮沸した液にシアゾ化液を加えたが、いずれの場合も室温放置 5 hr 以内では着色がない。しかし 24 hr では黄色を呈する。

#### iv) マイラーに吸着された O.P.P. の定量

第 2 表 ジアゾ化物添加量の影響

番号	O.P.P. Mol · 10 <sup>5</sup>	スルファ ニル 酸 Mol · 10 <sup>5</sup>	光学密度
1	2	0.4	0.115
2	"	0.8	0.233
3	"	1.2	0.353
4	"	1.6	0.459
5	"	2.0	0.495
6	"	2.4	0.499
7	"	2.8	0.503
8	"	3.2	0.491
9	"	3.6	0.485
10	"	4.0	0.477
11	"	6.0	0.431

O. P. P. を吸着せるマイラー 30 mg を pH 11 の Mol/100 リン酸緩衝液 20 c. c. で冷却管付フラスコ中で 30 min 煮沸抽出する。この操作を 3 回繰返すと完全にマイラーから O. P. P. は抽出される。抽出液を合せ、これを一定容量にうすめ、この一部を取り冷却後、シアゾ化液を加え ii) の如く操作し、各種シアゾ化液添加量の異なる液の最高光学密度のものに対して検定線から O. P. P. の量を算出すれば良い。

#### 4. マイラーへの O. P. P. の吸着

O. P. P. 水溶液からマイラーへの O. P. P. を各種条件で吸着させ、上記の測定法にしたがい平衡吸着量を求めた。

i) 市販 O. P. P. キャリヤー剤中和の影響  
キャリヤー #100 は O. P. P. にアルカリおよび乳化剤を加えて水溶性の型として市販されている。そして O. P. P. 含有量は前記の分析法により 55.2% であった。

キャリヤー #100 0.3 g, サンレックス 0.6 g および任意量の酢酸を添加し水で全量を 30 c. c. とした浴中にマイラー 0.24 g を入れ 100 °C, 6 hr 処理し、かるく水洗した後、マイラーに吸着した

O. P. P. を測定した結果は第3表の如くである。キャリヤー #100 を中和するに要する酢酸量は、O. P. P. 1Mol に対し 0.75 Mol であるが、マイラーに対する O. P. P. の吸着もこれに比例し、O. P. P. は OH の未解離の型でマイラーに

第3表 キャリヤー #100 に酢酸を添加した際の O. P. P. 吸着量への影響

実験 番号	酢酸 添加 量 Mol $\cdot 10^4$	吸着前の 浴の pH	吸着後の 浴の pH	O. P. P. 吸着量 Mol/kg $\cdot 10^4$
1	2	10.32	10.95	1.54
2	4	9.92	10.30	2.67
3	6	9.10	9.65	3.79
4	7	6.73	8.53	4.36
5	8	6.05	6.89	4.51
6	9	5.58	5.63	4.51

(キャリヤー #100 0.3 g = O. P. P.  $9.72 \times 10^{-4}$  Mol)

強く吸着されると考えられる。

したがって O. P. P. Na 塩のものは完全に中和し OH 型にして使用することが第2報に示す如く多量に吸着させる目的には望ましいが、しかし完全な OH 型では分散が困難で多量の分散剤添加が必要となる。

#### ii) 分散剤の影響

キャリヤー #100 10 g/l にサンレックス 0~60 g/l を加え、酢酸で pH 10 とし、この液で上記の如き条件でマイラーを処理し、吸着量を測定した結果は第3図の如くである。分散剤濃度の増加は O. P. P. の吸着量を減少させることが認められた。さらに浴中の O. P. P. の吸着量を減少させることが認められた。

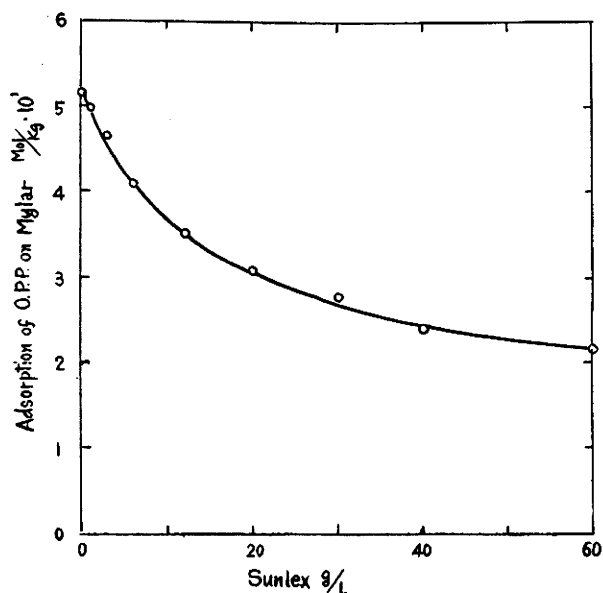


Fig. 3 Effect of Dispersing agent on adsorption of O. P. P.

さらに浴中の O. P. P. 濃度の変化による吸着量の変化を、一定のサンレックス濃度 40 g/l および O. P. P. に対して 3.6 倍のサンレックス濃度を用いて実験した結果は第4図に示す。

ただし再実験において酢酸の添加量は異なり前者は pH 10 に、後者は pH 5 に調整して行なったものである。分散剤を一定にした後者の場合、浴中の O. P. P. 濃度の低い部分は pH が低いにかか

わらず吸着量が前者よりも少なく、明らかに分散剤の過剰である影響が見られる。したがって O. P. P. の使用は OH 型が望ましいが、その溶解が困難なため多量の分散剤の使用はキャリアー染色にとって不利益である。

### iii) 温度の影響

染浴中の分散剤濃度を一定 (サンレックス 40 g/l) とし上記と同様にキャリアー濃度を変えて、酢酸で pH 5 に調整した浴で、80, 100 および 120°C の温度でそれぞれ 24, 6 および 3 hr 処理し、マイラーに対する O. P. P. の吸着量を求めた結果は第 5 図の如くである。

吸着量は高温ほど減少するが、濃度の高い部分で逆点の傾向がみられる。この傾向は O. P. P. のかわりにトリクロロールベンゼンを用いた場合に明瞭に現われたが、この点に関しては後報に記載の予定である。そ

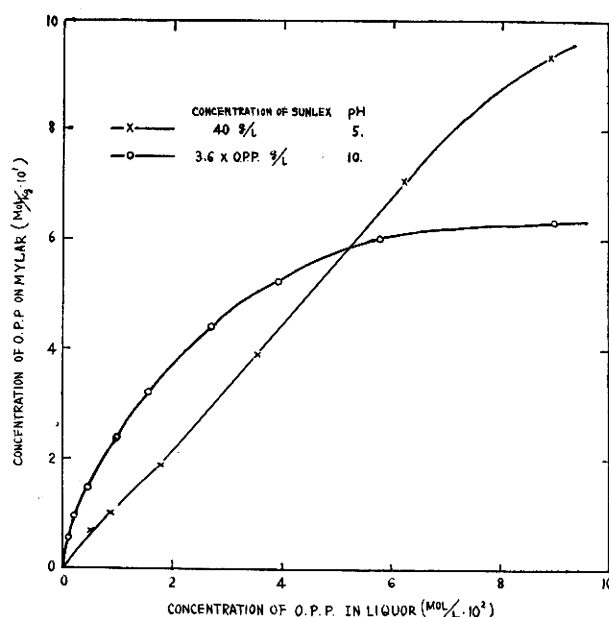


Fig. 4 Adsorption Isotherm for O. P. P. on Mylar at 100°C

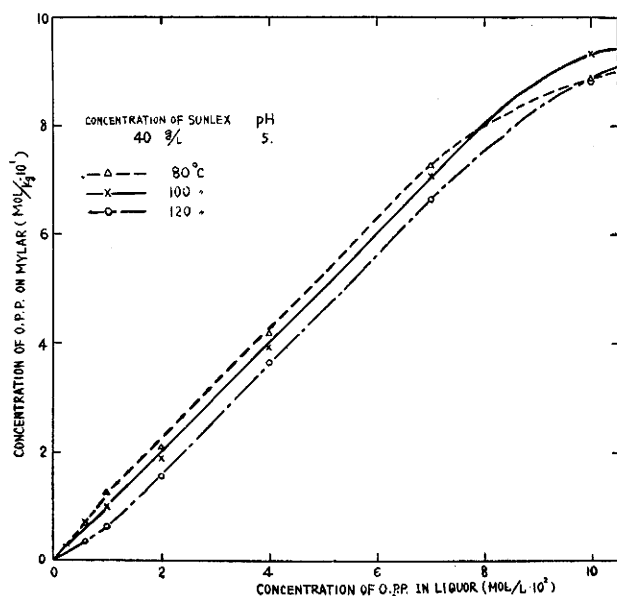


Fig. 5 Effect of temperature on adsorption of O. P. P. on Mylar

温度によって如何に変化するかを調べた。その結果として、

- i) O. P. P. は分散剤濃度の増加によってマイラーへの吸着量が減少する。
- ii) 温度上昇は O. P. P. の吸着量を減少させる。しかし、O. P. P. に対して分散剤の使用割合が少ないときには逆点の傾向がみられる。これは O. P. P. の分子状分散濃度が温度上昇によって増加するためと考えられる。
- iii) 使用した市販乳化型 O. P. P. は Na 型が多量に含まれており、これを中和して使用した場合

して、これは温度上昇により単分子状の O. P. P. 濃度が増加するためと考えられる。

## 5. 結 論

O. P. P. のポリエステル繊維への吸着の研究はキャリアー染色において実用上また機構の考察上にも重要である。筆者はまずマイラー中の O. P. P. の定量に対して、マイラーへのキャリアー吸着量をその重量増加により測定したが使用せる分散剤の吸着がとれない極めて誤差が大きい。それ故、マイラーから O. P. P. を抽出し、スルフェニル酸ジアゾ化物で呈色させて比色分析する定量法を確立した。そして O. P. P. の

マイラーへの吸着量が分散剤および温度

の O.P.P. の吸着量は著しく増加する。

Na型にくらべてOH型のマイラーに対する親和力は著しく大であると考えられ、ポリエステル繊維に多量の吸着を望むには完全な OH 型を使用することが有利であるが、OH 型は分散が困難で多量の分散剤を要し、これの添加が吸着量の減少を惹起する。したがって実用的には分散が均一となる適当な酢酸および分散剤の組合せが必要である。

#### 文 献

- 1) Schuler : Text. Res. J., **27**, 352 (1957)
- 2) 清 水 : 繊維加工 **11**, 1097, 1188 (1959)
- 3) 日本学術振興会 : 染科中間体および助剤品位検定法 p.19 (1950)
- 4) 日本学術振興会 : ibid. p.59 (1950)
- 5) Groggins : Unit Processes in Organic Synthesis p.166 (1952)

---

(受理年月日 昭和37年 1 月16日)